

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-517613

(P2002-517613A)

(43) 公表日 平成14年6月18日 (2002.6.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 2 5 F 1/16		C 2 5 F 1/16	4 K 0 0 1
C 2 2 B 34/12		C 2 2 B 34/12	
C 2 3 C 8/40		C 2 3 C 8/40	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2000-553627(P2000-553627)
(86) (22) 出願日 平成11年6月7日 (1999.6.7)
(85) 翻訳文提出日 平成12年12月1日 (2000.12.1)
(86) 国際出願番号 P C T / G B 9 9 / 0 1 7 8 1
(87) 国際公開番号 W O 9 9 / 6 4 6 3 8
(87) 国際公開日 平成11年12月16日 (1999.12.16)
(31) 優先権主張番号 9 8 1 2 1 6 9 . 2
(32) 優先日 平成10年6月5日 (1998.6.5)
(33) 優先権主張国 イギリス (G B)

(71) 出願人 ケンブリッジ ユニヴァーシティ テクニ
カル サービスイズ リミティッド
イギリス国 シービー2 1 ディーエス
ケンブリッジ トリニティ レーン ジ
オールド スクールズ
(72) 発明者 フレイ デレク ジョン
イギリス国 シービー2 3 キューゼット
ケンブリッジ ベムブローク ストリー
ト ユニヴァーシティ オブ ケンブリッ
ジ デパートメント オブ マテリアルズ
サイエンス アンド メタラージ
(74) 代理人 弁理士 三枝 英二 (外8名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熔融塩中での電気分解による金属酸化物および固溶体からの酸素の除去

(57) 【要約】

M²Yのメルト中で電気分解により固体金属または半金属化合物(M²X)から物質(X)を除去する方法であって、電極表面でM²沈着よりもXの反応が起こり、Xが電解質M²Y中に溶解するような条件下で電気分解を行なうことを包含する方法。物質Xは、表面(即ち、M²X)から除去されるか、又は拡散によりケア材料から抽出される。熔融塩の温度は、金属M²の熔融温度以下から選択される。電位は、電解質の分解電位以下で選択される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 M^2 Yの溶融塩または塩の混合物中で電気分解により固体金属、金属化合物または半金属化合物(M^1 X)から物質(X)を除去する方法であって、電極表面で M^2 析出よりもXの反応が起こり、Xが電解質 M^2 Y中に溶解するような条件下で電気分解を行なうことを包含する、方法。

【請求項2】 M^1 Xが導体であり、陰極として使用される、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 M^1 Xが絶縁体であり、導体と接触して使用される、請求項1に記載の方法。

【請求項4】 電気分解が700℃～1000℃の温度で行なわれる、前記請求項のいずれかに記載の方法。

【請求項5】 電気分解生成物(M^2 X)が M^1 Xよりも安定である、前記請求項のいずれかに記載の方法。

【請求項6】 M^2 がCa、Ba、Li、CsまたはSrであり、YがClである、前記請求項のいずれかに記載の方法。

【請求項7】 M^1 Xが M^1 の本体上の表面コーティングである、前記請求項のいずれかに記載の方法。

【請求項8】 Xが M^1 内に溶解される、請求項1～6のいずれかに記載の方法。

【請求項9】 XがO、S、CまたはNである、前記請求項のいずれかに記載の方法。

【請求項10】 M^1 がTiまたはその合金である、前記請求項のいずれかに記載の方法。

【請求項11】 M^1 がSiまたはその合金である、請求項1～9のいずれかに記載の方法。

【請求項12】 M^1 がGeまたはその合金である、請求項1～9のいずれかに記載の方法。

【請求項13】 M^1 がZrまたはその合金である、請求項1～9のいずれかに記載の方法。

【請求項14】 M¹がHfまたはその合金である、請求項1～9のいずれかに記載の方法。

【請求項15】 M¹がSmまたはその合金である、請求項1～9のいずれかに記載の方法。

【請求項16】 M¹がUまたはその合金である、請求項1～9のいずれかに記載の方法。

【請求項17】 M¹がAlまたはその合金である、請求項1～9のいずれかに記載の方法。

【請求項18】 M¹がMgまたはその合金である、請求項1～9のいずれかに記載の方法。

【請求項19】 M¹がNdまたはその合金である、請求項1～9のいずれかに記載の方法。

【請求項20】 M¹がMoまたはその合金である、請求項1～9のいずれかに記載の方法。

【請求項21】 M¹がCrまたはその合金である、請求項1～9のいずれかに記載の方法。

【請求項22】 M¹がNbまたはその合金である、請求項1～9のいずれかに記載の方法。

【請求項23】 M¹Xが多孔性ペレットまたは粉末の形態である、前記請求項のいずれかに記載の方法。

【請求項24】 電気分解が電解質の分解電位より低い電位で起こる、前記請求項のいずれかに記載の方法。

【請求項25】 更なる金属化合物または半金属化合物(MⁿX)が存在し、電気分解生成物は金属元素の合金である、前記請求項のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(発明の分野)

本発明は、固体金属、金属化合物および半金属化合物ならびに合金からの、溶解酸素または他の元素のレベルを減少させる方法に関する。さらに、本方法は、金属酸化物または他の化合物からの金属の直接的製造に関する。

【0002】

(発明の背景)

多くの金属および半金属は酸化物を形成し、幾つかのものは、酸素に関する有意な溶解性を有する。多くの場合、酸素は有害であり、従って、金属がその機械的または電気的特性について十分に利用され得る前に、減少または除去される必要がある。例えば、チタン、ジルコニウムおよびハフニウムは、高度に反応性の元素であり、酸素を含有する環境にさらされるとき、室温であっても速かに酸化物層を形成する。この不動態化は、酸化条件下での、それらの際立った腐蝕耐性の基礎である。しかしながら、この高い反応性は、これらの金属の抽出および加工を支配する付随的な不利な点を有する。

【0003】

酸化物スケールを形成するための、慣用されている方法での高温での酸化と同様に、チタンおよび他の元素は、酸素および他のメタロイド(例えば、炭素および窒素)に関する有意な溶解性を有し、それは、延性の重大な損失をもたらす。チタンおよび他のIVA族元素のこの高い反応性は、酸化物、炭化物などのような耐火物との高温での反応に拡大し、再度、基礎金属を不純物混入させ脆化させる。この挙動は、関連する金属の商業的抽出、溶融および加工に、極めて有害である。

【0004】

代表的には、金属酸化物からの金属の抽出は、還元剤(還元体)の存在下に酸化物を加熱することによって為される。還元剤の選択は、酸化物および還元剤の比較熱力学、特に還元反応中の自由エネルギーバランスによって決定される。このバランスは、還元が進行するための駆動力を提供するために負でなければならない

い。

【0005】

反応動力学は、原理的に、還元の温度によっておよび更に関与する成分の化学的活性によって影響される。後者は、しばしば、プロセスの効率および反応の完結性を決定する重要な特徴である。例えば、この還元は理論的には完了まで進むはずであるけれども、動力学は、関与する成分の活量の漸進する低下によって非常に遅くされることが、しばしば見いだされる。酸化物源材料の場合、これは、酸素(または関与するかもしれない他の元素)の残留含量を生じ、それは、還元された金属の特性に、例えば、より低い延性などにおいて有害であり得る。これは、しばしば、高品質の金属を達成するために、金属を精錬し最終残留不純物を除去させる、更なる作業を必要とさせる。

【0006】

IVA族元素の反応性は高く、残留不純物の有害作用は重大なので、これらの元素の抽出は、酸化物からは通常行なわれないが、予備的塩素化に続く塩化物の還元により行なわれる。マグネシウムまたはナトリウムは、還元剤としてしばしば使用される。この様にして、残留酸素の有害効果が回避される。これは、しかしながら、より高いコストを必ずもたらし、それは、最終金属をより高価にさせ、そのことは、可能性のあるユーザーに対してその用途および価値を制限する。

【0007】

この方法の使用にもかかわらず、酸素混入は、それでも起こる。高温での加工の間、例えば、酸素豊富な材料のハード層が、より通常の酸化物スケール下に形成される。チタン合金では、アルファ-ベータ合金中のアルファ相上の酸素の安定化効果から、これはしばしば「アルファ表面層(alpha case)」と呼ばれる。この層が除去されない場合、室温でのその後の加工は、硬く比較的脆い表面層中のクラックの開始をもたらし得る。これらは、続いて、アルファ表面層下の、金属本体に広がり得る。硬いアルファ表面層またはクラック表面が、金属の更なる加工または生成物の提供前に除去されない場合、性能において、特に疲労特性の重大な低下があり得る。還元環境における熱処理は、水素によるIVA族金属の脆化ゆえに、および酸化物または「溶解酸素」が減少または最少化され得ないので、

この問題を克服する手段としては利用されない。この問題を回避する商業的コストは、重要である。

【0008】

実際には、例えば、金属はしばしば、機械的研削、グリットブラスト仕上げによって、または溶融塩を用いて、酸化物スケールを先ず除去することによる熱間加工後に清浄にされ、その後、しばしば HNO_3 / HF 混合物中で酸洗いしてスケール下の金属の酸素豊富な層を除去する。これらの作業は、金属収率、消耗品、特に廃水処理における損失の点からコストがかかる。スケーリングおよびスケールの除去に関連するコストを最小化するために、熱間加工を、実際的な低い温度で行なう。これは、それ自身、プラント生産性を低下させ、並びに、より低温での材料の低下した作業性によりプラント上の負荷を増加させる。これらのファクターの全てが、加工コストを増加させる。

【0009】

さらに、酸洗いは、重大な脆化問題をもたらす金属の水素混入の点から、または表面仕上げおよび寸法コントロールにおいて、コントロールが必ずしも容易でない。後者は、薄いシート、細いワイヤなどのような薄い材料の製造に特に重要である。

【0010】

従って、金属から酸化物層を、更には内層面アルファ表面層の溶解酸素を、上述の研削および酸洗いなしに除去し得る方法は、金属抽出を含む金属加工に対して、かなりの技術的および経済的恩恵を有し得ることが明らかである。

【0011】

そのような方法はまた、精製処理または加工の付属工程における利点を有し得る。例えば、アルファ表面層の機械的除去の間、または仕上げサイズへの機械加工の間に産生されるスクラップ削り屑は、それらの高い酸素含量および硬度、並びに化学的組成に対するその帰結的効果およびそれらがリサイクルされる金属の硬度の増加により、リサイクルするのは困難である。高温で使用され、酸素で酸化または混入された材料が、単純な処理によって回復され得るならば、より大きな利点でさえ生じ得るであろう。例えば、チタン合金から作製されるエアロエン

ジン・コンプレッサーブレードまたはディスクの寿命が、アルファ表面層被覆の深度および表面クラック開始とディスク本体の広がり危険によって、或る程度まで制限され、初期の不首尾をもたらす。この場合、寸法の損失は耐えられ得ないので、酸洗いおよび表面研削は可能な選択肢ではない。特にブレードまたはコンプレッサーディスクのような複雑な形状における全体的寸法に影響することなく、溶解酸素含量を低下させる技術は、明白で非常に重要な経済的利点を有するであろう。熱力学的有効性のより大きな温度の効果ゆえに、それらが、同じ温度でより長い時間のみでなく、空気エンジンのより高い燃料効果が達成され得る、恐らくより高温でもディスクを作動させるなら、これらの利点は倍加されるであろう。

【0012】

チタンに加えて、商業的に興味ある更なる金属は、ゲルマニウムであり、それは、周期表のIVA族に見られる半導体性メタロイド元素である。それは、高度に精製された状態で、赤外オプティクスおよびエレクトロニクスにおいて使用される。酸素、リン、砒素、アンチモンおよび他のメタロイドは、適切な性能を確実にするために、ゲルマニウム中で注意深くコントロールされなければならない不純物の代表である。ケイ素は、類似の半導体であり、その電気的特性は、その純度含量に決定的に依存する。親のケイ素またはゲルマニウムのコントロールされた純度は、安全で再生可能な基礎として基本的に重要であり、その上に、要求される電気的特性がコンピューターチップなどの中に構築され得る。

【0013】

米国特許第5,211,775号は、チタンを脱酸素するために、カルシウム金属の使用を開示している。Okabe、OishiおよびOno(Met. Trans B. 23B(1992):583)は、チタニウムアルミナイド(titanium aluminide)を脱酸素するために、カルシウム-アルミニウム合金を使用した。Okabe、Nakamura、OishiおよびOno(Met. Trans B. 24B(1993):449)は、チタン表面上で、塩化カルシウムメルトからカルシウムを電気化学的に製造することによって、チタンを脱酸素した。Okabe、Devra、Oishi、OnoおよびSadoway(Journal of Alloys and Compounds 237(1996)150)は、類似のアプローチを使用して、イットリウムを脱酸素した。

【0014】

Wardら、Journal of the Institute of Metals(1961)90:6-12は、精錬プロセスの間に、溶融銅から様々な混入元素の除去のための電気分解的处理を記載している。溶融銅は、セル中で、電解質として塩化バリウムを用いて処理される。実験は、硫黄が、このプロセスを用いて除去され得ることを示す。しかしながら、酸素の除去は、あまり確かではなく、著者は、自然に非電気分解的酸素損失が起き、それは、このプロセスによる酸素除去の程度をマスクし得ると述べている。さらに、該プロセスは、金属が溶融されるのを必要とし、それは、精錬プロセスの全体的コストに付加される。該プロセスは、従って、1660℃で溶融し、高度に反応性のメルトを有するチタンのような金属には不適切である。

【0015】

(発明の概要)

本発明に従うと、 M^2Y のメルト中で、電気分解により固体金属または半金属化合物(M^1X)から物質(X)を除去する方法は、電極表面で M^2 析出よりもXの反応が起こり、Xが電解質 M^2Y 中に溶解するような条件下で、電気分解を行なうことを包含する。

【0016】

本発明の実施態様に従うと、 M^1X は、導体であり、陰極として使用される。或いは、 M^1X は、導体と接触している絶縁体であり得る。

【0017】

別の実施態様では、電気分解生成物(M^2X)は、 M^1X よりも安定である。

【0018】

好ましい実施態様では、 M^2 は、Ca、Ba、Li、CsまたはSrのいずれかであり、YはClである。

【0019】

好ましくは、 M^1X は、 M^1 の本体上の表面コーティングである。

【0020】

別の好ましい実施態様では、Xは、 M^1 内で溶解される。

【0021】

更に好ましい実施態様では、Xは、O、C、SまたはNのいずれかである。

【0022】

また更に好ましい実施態様では、M¹は、Ti、Si、Ge、Zr、Hf、Sm、U、Al、Mg、Nd、Mo、Cr、Nb、または任意のそれらの合金、のいずれかである。

【0023】

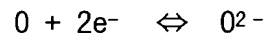
本発明の方法では、電気分解は、好ましくは、電解質の分解電位未満の電位を用いて起こる。更なる金属化合物または半金属化合物(MⁿX)は、存在し得、電気分解生成物は、金属元素の合金であり得る。

【0024】

本発明は、電気化学的プロセスが、固体金属中に含まれる酸素をイオン化して酸素が電解質に溶解するように使用され得ることの実現化に基づく。

【0025】

適切に陰性な電位が、酸素含有金属を陰極として用いて電気化学的セル中で適用されるとき、下記の反応が起こる：



イオン化された酸素は、続いて、電解質中に溶解し得る。

【0026】

本発明は、溶解酸素を金属から抽出するために、即ち、 α 表面層を除去するために使用され得るか又は、金属酸化物から酸素を除去するために使用され得る。酸化物の混合物が使用されるとき、酸化物の陰極還元は、合金を形成させる。

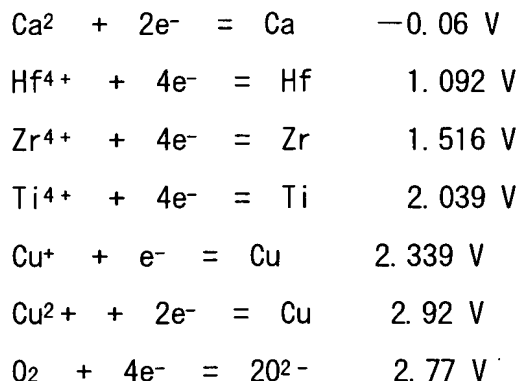
【0027】

本発明を行なう方法は、より通常の還元および現在使用されている精錬方法よりも、より直接的かつより安価である。

【0028】

原理的に、他のメタロイド、炭素、窒素、リン、砒素、アンチモンなどの還元および溶解に関与する他の陰極反応も、起こり得る。塩化カルシウムを含む熔融塩化物メルト中で、700℃でE_{Na}=0Vに対する様々な電極電位は、以下の通りである：





金属、金属化合物または半金属化合物は、製造中または後に、半仕上げまたはミル生成物として一般に公知の、単結晶またはスラブ、シート、ワイヤ、チューブなどの形態、或いは、使用される間または後に、鍛造、機械加工、溶接またはそれらの組合せのようなミル生成物から作製されるアーテファクトの形態であり得る。元素またはその合金は、かんな屑、切り屑、研削物または二次加工プロセスの幾つかの他の副生成物でもあり得る。さらに、金属酸化物は、処理前に金属支持体に適用もされ得、例えば、 TiO_2 は、スチールに適用され、その後、チタン金属に還元され得る。

【0029】

(発明の説明)

本発明では、陰極の電位が定電位的に維持およびコントロールされ、その結果、酸素イオン化のみが起き、熔融塩中のカチオンのより一般的な沈着はないことが重要である。

【0030】

反応が起こる範囲は、金属陰極の表面中の酸素の拡散に依存する。拡散の速度が低い場合、反応は間もなく分極化するようになり、電流が流れを維持するために、電位はより陰極的(cathodic)になり、次の競合陰極反応が起こる、即ち、熔融塩電解質からのカチオンの析出である。しかしながら、プロセスが高温で起こるなら、陰極に溶解した酸素の拡散およびイオン化は、印加される電流を満たすのに充分であり、酸素は陰極から除去される。これは、金属中の溶解酸素のより低いレベルにより、電位がより陰極的になるまで、電位が電解質からのカチオンのための放電された電位(discharged potential)に等しくなるまで、続く。

【0031】

本発明は、溶解酸素または他の溶解元素、例えば、硫黄、窒素および炭素を、他の金属または半金属、例えば、ゲルマニウム、ケイ素、ハフニウムおよびジルコニウムから除去するのにも使用され得る。本発明は、チタン、ウラン、マグネシウム、アルミニウム、ジルコニウム、ハフニウム、ニオブ、モリブデン、ネオジム、サマリウムおよび他の稀土類元素のような元素の酸化物を電気分解的に分解するのにも使用され得る。酸化物の混合物が還元されるとき、還元金属の合金が形成する。

【0032】

金属酸化物化合物は、少なくとも或る量の初期金属導電性を示す又は導体と接触すべきである。

【0033】

本発明の実施態様は、図面を参照して説明され、ここで、図1は熔融塩に浸漬された不活性陽極からなるセル中で作製されたチタン片を示す。チタンは、ロッド、シートまたは他のアーテファクトの形態であり得る。チタンが切り屑または粒状物の形態である場合、それは、メッシュバスケット中に維持され得る。電源を介して電圧を印加するとき、電流は、陽極と陰極の両方でバランス化反応(balancing reaction)が起こるまで、流れを開始しない。陰極では、2つの可能性のある反応があり、塩からのカチオンの放電または酸素のイオン化および溶解である。後者の反応は、金属カチオンの放電よりも正の電位で起き、従って、最初に起こる。しかしながら、反応が進行するためには、酸素はチタン表面に拡散する必要がある、これは温度に依存して、ゆっくりとしたプロセスであり得る。従って、最良の結果のためには、反応が好適な高温で行なわれること、並びに電位が上昇すること、および電解質中の金属カチオンが電解質中への酸素のイオン化および溶解に対する競合反応として放電することを防止するように、陰極電位をコントロールすることが重要である。これは、参照電極に対するチタンの電位を測定することによって確実にされ得、電位が熔融塩から金属イオンを放電するのに十分に陰極的に決してならないように定電位的コントロールにより防止され得る。

【0034】

電解質は、精錬されている金属の等価塩よりも好ましくは安定である塩からならなければならない、理想的には該塩は、酸素をできるだけ低い濃度まで除去するために、可能な限り安定であるべきである。選択肢は、バリウム、カルシウム、セシウム、リチウム、ストロンチウムおよびイットリウムの塩化物塩を含む。これらの塩化物の融点および沸点は、下記のように示される：

	融点 (°C)	沸点 (°C)
BaCl ₂	963	1560
CaCl ₂	782	>1600
CsCl	645	1280
LiCl	605	1360
SrCl ₂	875	1250
YCl ₃	721	1507

低い融点を有する塩を使用するとき、例えば、共融混合物または共融様混合物を利用することによって、より低温での熔融塩熔融が必要とされる場合、これらの塩の混合物を使用することが可能である。融点と沸点との間の差が広い塩を電解質として有することも、これが、過剰な気化なしに広い作業温度を与えるので、有利である。さらに、作業温度がより高いほど、表面層中の酸素の拡散はより大きくなり、従って、脱酸素が起こる時間は従って、相応してより小さくなる。塩中のカチオンの酸化物が、精錬される金属の酸化物よりも、より安定であるなら、任意の塩が使用され得る。

【0035】

下記の実施例は、本発明を例示する。特に、実施例1および2は、酸化物からの酸素の除去に関する。

【0036】

実施例1

直径5mmおよび厚さ1mmの白色TiO₂ペレットを、熔融した塩化カルシウムを満たしたチタン製るつぼに、950℃で入れた。黒鉛陽極とチタン製るつぼの間に、電位3Vを印加した。5時間後、塩を固化させ、続いて、水に溶解させて黒色／金属

様ペレットを明示させた。ペレットの分析は、それが99.8%チタンであることを示した。

【0037】

実施例2

チタン製ホイルのストリップを、空气中で十分に酸化させて、酸化物の厚いコーティング(c. 50mm)を生じさせた。ホイルを、熔融塩化カルシウム中に950℃で入れ、1.75Vの電位を1.5時間印加した。メルトからチタン製ホイルを除去すると、酸化物層は、金属に完全に還元されていた。

【0038】

実施例3-5は、金属内に含まれる溶解酸素の除去に関する。

【0039】

実施例3

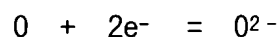
市販されている純度(CP)のチタン製シート(酸素1350-1450ppm、ビッカース硬度番号180)は、炭素陽極と共に、熔融塩化カルシウムメルト中で、陰極にされた。下記の電位を、3時間950℃で、その後、1.5時間800℃で印加した。結果は、次の通りであった：

V (ボルト)	ビッカース硬度番号	酸素含量
3V	133.5	<200ppm
3.3V	103	<200ppm
2.8V	111	<200ppm
3.1V	101	<200ppm

200ppmは、分析装置の最低検出限界であった。チタンの硬度は、酸素含量に直接関連し、そのため、硬度の測定は、酸素含量の優れた指標を与える。

【0040】

これらの温度での、純粋な塩化カルシウムの分解電位は、3.2Vである。分極損失および抵抗損失が考慮されるとき、約3.5Vのセル電位が、カルシウムを析出するのに要求される。カルシウムは、この電位未満で析出されるのは可能でないので、これらの結果は、陰極反応が、



であることを実証する。

【0041】

これは更に、酸素が、この技術によって、チタンから除去され得ることを実証する。

【0042】

実施例4

市販されている純度のチタンのシートを、空气中で15時間700℃で加熱し、チタン表面にアルファ表面層を形成させた。

【0043】

850℃で3Vを4時間印加しながら、炭素陽極を用いて850℃でサンプルをCaCl₂中の陰極に作製した後、VHNがビッカース硬度番号を示す硬度曲線(図2)に示されるように、アルファ表面層を除去した。

【0044】

実施例5

1800ppm酸素を含むチタン6 Al 4V合金シートを、CaCl₂メルト中で950℃で陰極にし、3Vの陰極電位を印加した。3時間後、酸素含量は、1800ppmから1250ppmに減少した。

【0045】

実施例6および7は、合金ホイルからのアルファ表面層の除去を示す。

【0046】

実施例6

表面下にアルファ表面層(厚さ約40μm)を有するTi-6Al-4V合金ホイルサンプルを、一端で陰極電流コレクター(カンタルワイヤ)に電氣的に接続し、続いて、CaCl₂メルト中に挿入した。メルトを、密閉インコネル反応器に入れられたチタン製のつぼ中に入れ、該反応器は、950℃でアルゴンガスで連続的にフラッシュされた。サンプルサイズは、1.2mm厚、8.0mm幅および~50mm長であった。電気分解を、コントロールされた電圧、3.0Vの方法で行なった。それを、2つの異なる実験時間および終了温度で、繰返した。第1の場合、電気分解は、1時間続き、サンプルは直ちに、反応器から取り出された。第2の場合、電気分解の3時間後、電

気分解を維持しながら、炉の温度を自然に冷却させた。炉の温度が800℃より僅かに低く低下したとき、電気分解は終了し、電極は取り除かれた。水中の洗浄は、1時間サンプルが、茶色のパッチを有する金属表面を有するが、3時間サンプルは完全に金属であることを示した。

【0047】

次に、両方のサンプルを、区分化し、ベークライト製スタブ中でマウントし、通常の研削および研磨手順を行なった。サンプルの横断面を、ミクロ硬度試験、走査電子顕微鏡(SEM)およびエネルギー分散X線分析(EDX)によって調べた。硬度試験は、両サンプルのアルファ表面層が消失することを示したが、3時間サンプルは、表面近くの硬度が、サンプルの中心のものよりも、はるかに低いことを示した。さらに、SEMおよびEDXは、構造中に重要でない変化および脱酸素化サンプル中に元素組成(酸素を除く)を検出した。

【0048】

実施例7

別の実験では、上述のTi-6Al-4Vホイルサンプル(1.2mm厚、8mm幅および25mm長)を、陰極電流コレクターとして機能するチタン製るつぼの底に入れた。続いて、電気分解は、電気分解が4時間950℃で続くことを除いて、実施例6の3時間サンプルについて述べられたのと同じ条件下で行なわれた。再度、ミクロ硬度試験、SEMおよびEDXを用いて、酸素を除く、構造および元素組成を変化させることなく、3つのサンプル全てでアルファ表面層の除去の成功を明示した。

【0049】

実施例8は、酸化物電極の製造に関するスリップキャスト技術を示す。

【0050】

実施例8

TiO₂粉末(鋭錐石、Aldrich、99.9+%純度；粉末は恐らく界面活性剤を含む)を、水と混合して、スラリー(TiO₂:H₂O=5:2wt)を作製し、それは続いて、様々な形状(丸いペレット、長方形ブロック、円筒など)およびサイズ(ミリメートルからセンチメートルまで)にスリップキャストされ、室温/周囲温度で終夜乾燥され、空气中で代表的には2時間950℃で空气中で焼結された。得られたTiO₂固体は

、作業可能な強度および40～50%の多孔性を有する。焼結と非焼結TiO₂ペレットとの間には、顕著だが重要でない収縮があった。

【0051】

0.3g～10gのペレットを、新鮮なCaCl₂メルト(代表的には、140g)を含むチタン製るつぼの底に置いた。電気分解を、3.0V(チタン製るつぼと黒鉛ロッド電極との間)で、950℃で、アルゴン環境下で5～15時間行なった。電気分解の開始での電流の流れは、ペレットの量と殆ど比例して増加し、1A初期電流に対応するおおよそ1g TiO₂のパターンに従うことが観察された。

【0052】

ペレットの還元程度は、ペレットの中心の色によって評価され得ることが観察された。より還元された又は金属化されたペレットは、色全体として灰色であるが、余り還元されないペレットは、中心では暗灰色または黒色である。ペレットの還元の程度は、蒸留水中に数時間から終夜それらを置くことによっても判断され得る。一部還元されたペレットは、自動的に細かい黒色粉末に崩壊するが、金属化したペレットは、当初の形状で維持される。金属化されたペレットに関してさえ、酸素含量は、室温で印加された圧力に対する抵抗性によって評価され得ることも注目された。ペレットは、高レベルの酸素があれば、圧力下に灰色粉末になるが、酸素レベルが低いならば、金属製シートになった。

【0053】

ペレットのSEMおよびEDX調査は、金属化と一部還元化ペレットとの間の組成および構造の両方において、かなりの差異を明示した。金属化表面層では、樹枝状粒子の代表的構造が常に見られ、EDXによって酸素は殆どあるいは全く検出されなかった。しかしながら、一部還元ペレットは、EDXで明示されるように、Ca_xTi_yO_zの組成を有するクリスタライトによって特徴付けられる。

【0054】

実施例9

電気分解的抽出は、大規模に行われ、生成物は、電気分解の終わりに溶融塩から好都合に除去され得ることが極めて望ましい。これは、例えば、バスケット型の電極中にTiO₂ペレットを置くことによって、達成され得る。

【0055】

バスケットは、多くの孔(～3.5mm直径)を、薄いチタン製ホイル(～1.0mm厚)にドリルすることによって製造され、それは続いて、縁で曲げられて、内部体積 $15 \times 45 \times 45 \text{mm}^3$ を有する浅い立方体バスケットを形成する。バスケットは、カンタルワイヤによって電源に接続された。

【0056】

大きな黒鉛製るつぼ(140mm深さ、70mm直径および10mm壁厚)を、 CaCl_2 メルトを含むように使用した。それは電源にも接続され、陽極として機能した。約10gのスリップキャスト TiO_2 ペレット／小塊(それぞれ、約10mm直径および3mm最大厚)をチタン製バスケットに入れ、メルト中に沈めた。炉の温度が自然に低下する前に、電気分解を、3.0V、950℃で約10時間行なった。温度が約800℃に達したとき、電気分解を終了した。続いて、バスケットを、メルトから取り上げ、分析のために取り出される前に、200℃以下に炉温度が低下するまで、インコネルチューブ反応器の水冷された上部に維持した。

【0057】

酸浸出(HCl 、 $\text{pH} < 2$)および水中での洗浄後、電気分解されたペレットは、先に観察されたと同じSEMおよびEDX特徴を示した。幾つかのペレットは、粉末に粉碎され、熱重量測定法および真空融解元素分析によって分析された。結果は、粉末が、約20,000ppm酸素を含むことを示した。

【0058】

SEMおよびEDX分析は、代表的な樹枝状構造とは別に、 CaTiO_x ($x < 3$)の幾つかのクリスタライトが粉末中に観察され、該粉末は、生成物中に含まれる酸素の有意な分画の原因となり得ることを示した。これがその場合であるなら、粉末を溶融すると、より純粋なチタン金属インゴットが作製し得ることが予想される。

【0059】

バスケット型電極の代替物は、「ロリー」型 TiO_2 電極の使用である。これは、中心電流コレクターから構成され、コレクターの頂部には、多孔性 TiO_2 の適度に厚い層がある。電流コレクターの減少した表面積に加えて、ロリー型 TiO_2 電極を使用する他の利点は、第1に、それが電気分解後直ちに反応器から除去され、加

工時間および CaCl_2 の両方を節約し得ること；第2に、より重要なこととして、電位および電流分布、従って、電流効率が大きく改善され得ることを含む。

【0060】

実施例10

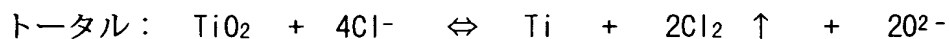
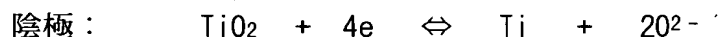
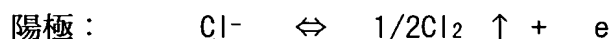
Aldrich鋭錐石 TiO_2 粉末のスラリーを、中心にチタン製金属ホイル(0.6mm厚、3mm幅および~40mm長)を含む、僅かにテーパ付きの円筒型ロリー(~20mm長および~mm直径)に、スリップキャストした。950℃で焼結した後、ロリーを、カンタルワイヤによりチタン製ホイルの一端で、電源に電氣的に接続した。電気分解を、3.0Vおよび950℃で、約10時間行なった。電極を、メルトから約800℃で除去し、洗浄し、弱HCl酸(pH 1-2)で浸出させた。次に、生成物を、SEMおよびEDXで分析した。再度、代表的な樹枝状構造が観察され、酸素、塩素およびカルシウムはEDXで検出できなかった。

【0061】

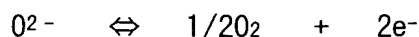
スリップキャスト法は、 TiO_2 の大きい長方形または円筒形ブロックを製造するのに使用され得、それは、続いて、工業的プロセスに好適な形状およびサイズを有する電極に機械加工され得る。さらに、大きい網状の TiO_2 ブロック、例えば、厚い骨格を有する TiO_2 フォームは、スリップキャストによっても作製され得、熔融塩のドレーニングに寄与する。

【0062】

乾燥された新鮮な CaCl_2 メルト中に酸素が殆どないという事実は、塩素アニオンの放電が、電気分解の初期段階で、優先的陽極反応であるにちがいないことを示唆する。この陽極反応は、陰極からの酸素アニオンが陽極に輸送するまで、続く。該反応は、下記のように要約され得る：



充分な O^{2-} イオンが存在するとき、陽極反応は、以下ようになる：



および、全体的反応は：



明らかに、塩素アニオンの枯渇は不可逆的であり、その結果、陰極に形成された酸素アニオンは、電荷を均衡させるためにメルト中に留まり、メルト中の酸素濃度の増加をもたらす。なぜなら、チタン製陰極中の酸素レベルは、例えば、下記の反応を介して、メルト中の酸素レベルと化学的平衡または擬平衡にある：



電気分解的に抽出されたチタン中の最終酸素レベルは、電圧のみをコントロールしながら、同じメルト中で電気分解が進行する場合には、あまり低くできないことが予想される。

【0063】

この問題は、(1)陰極酸素放電の初期速度をコントロールすること、および(2)メルトの酸素濃度を減少させること、によって解決され得る。前者は、例えば、印加されるセル電圧を所望の数値に徐々に増加し、電流が限界を超えて上昇しないように電流を電気分解の初期段階でコントロールすることによって、達成され得る。この方法は、「二重コントロール電気分解」と称され得る。問題に対する後者の解答は、最初に、高い酸素レベルメルト中で電気分解を行なうこと、それは TiO_2 を高い酸素含量を有する金属に還元する、次に、金属電極を、更なる電気分解のために低酸素メルトに移すこと、によって達成され得る。低酸素メルト中の電気分解は、電気分解的精錬方法と考えられ得、「二重メルト電気分解」と称され得る。

【0064】

実施例11は、「二重メルト電気分解」原理の使用を例示する。

【0065】

実施例11

TiO_2 ロリー電極を、実施例10に記載されるように調製した。第1の電気分解工程を、アルミナ製るつぼ内に含まれる再溶融された CaCl_2 中で、3.0V、950℃で終夜(～12時間)、行なった。

【0066】

黒鉛ロッドを、陽極として使用した。ロリー電極を、続いて、チタン製るつぼ

内に含まれる新鮮な CaCl_2 メルトに、直ちに移した。次に、第2の電気分解を、第1の電気分解と同じ電圧と温度で、再度陽極として黒鉛ロッドを用い、約8時間行なった。ロリー電極を、約800℃で反応器から取り除き、洗浄し、酸浸出し、超音波浴を用いて再び蒸留水中で洗浄した。再度のSEMおよびEDXは共に、抽出の成功を確認した。

【0067】

熱重量分析を、再酸化の原理に基づき、抽出されたチタンの純度を測定するために適用した。ロリー電極からのサンプル約50mgを、蓋を有する小さいアルミナ製るつぼに入れ、空気中で約1時間950℃に加熱した。加熱の前後に、サンプルを含むるつぼを秤量し、重量増加を観察した。続いて、重量増加を純粋なチタンが二酸化チタンに酸化されるときに理論的増加と比較した。結果は、サンプルが、99.7+%のチタンを含むことを示したので、3000ppm未満の酸素であることを暗示する。

【0068】

実施例12

本発明の原理は、チタンのみでなく、他の金属およびそれらの合金にも当てはめ得る。 TiO_2 および Al_2O_3 粉末の混合物(5:1 wt)を、僅かに湿らせ、ペレット(20mm直径および2mm厚)に圧縮し、それらは後に、空気中で950℃で2時間焼結された。焼結ペレットは、焼結前よりも白く、僅かに小さかった。ペレットの2つは、実施例1および実施例3の記載と同じように電気分解された。SEMおよびEDX分析は、電気分解の後、ペレットがTi-Al金属合金に変化したが、ペレット中の元素分布は均一ではないことを明示した：Al濃度は、表面近くよりも、ペレットの中心部分でより高く、12重量%から1重量%に変化した。Ti-Al合金ペレットのミクロ構造は、純粋なTiペレットのそれと類似していた。

【0069】

図3は、異なる条件下での、 TiO_2 ペレットの電気分解的還元に関する電流の比較を示す。電流の量は、反応器中の酸化物の量に直接比例することが示され得る。より重要なこととして、電流は、時間と共に減少し、従って、それは恐らくイオン化しているダイオキサイド中の酸素であり、カルシウムの析出ではないこと

も示す。カルシウムが析出されていた場合、電流は、時間と共に一定に維持されるはずである。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明で使用する装置の略図である。

【図2】

3. 0Vおよび850℃での電気分解の前後の、チタンの表面サンプル上の硬度プロフィールを示す。

【図3】

異なる条件下でのTiO₂ペレットの、電気分解的還元のための電流の違いを示す。

【図1】

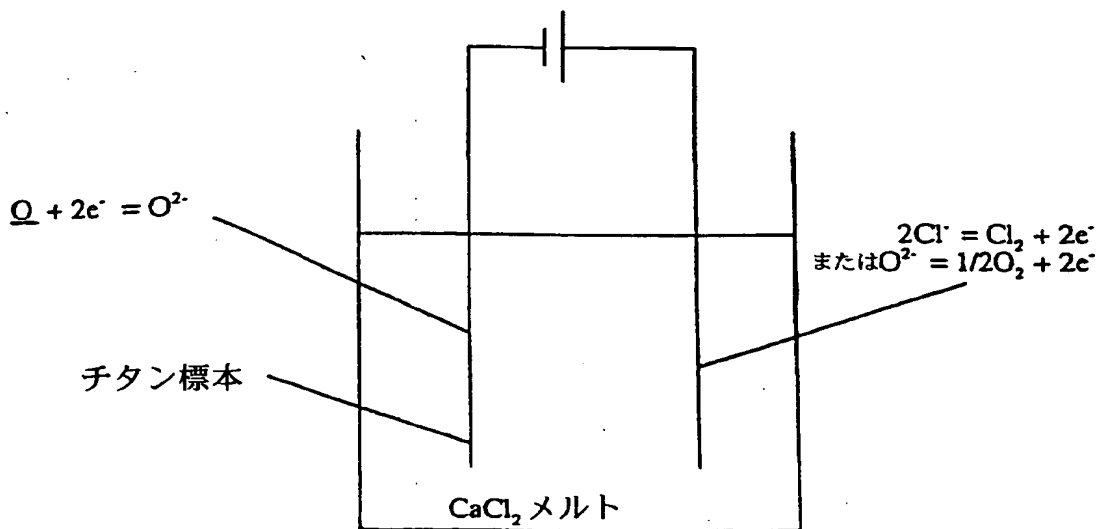


Figure 1

【図2】

VHN

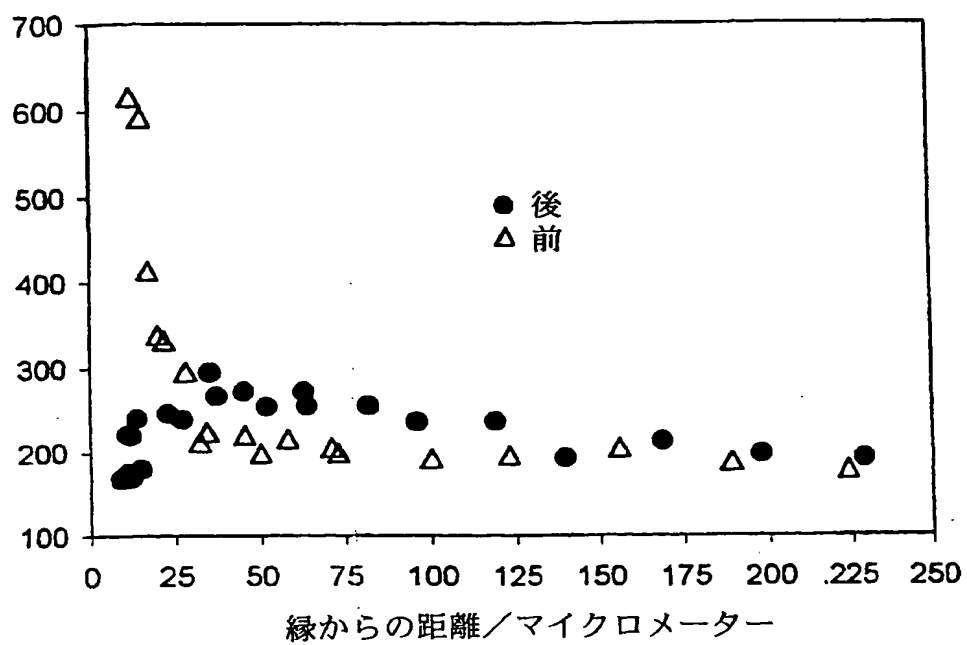


Figure 2

【図3】

電 流/A

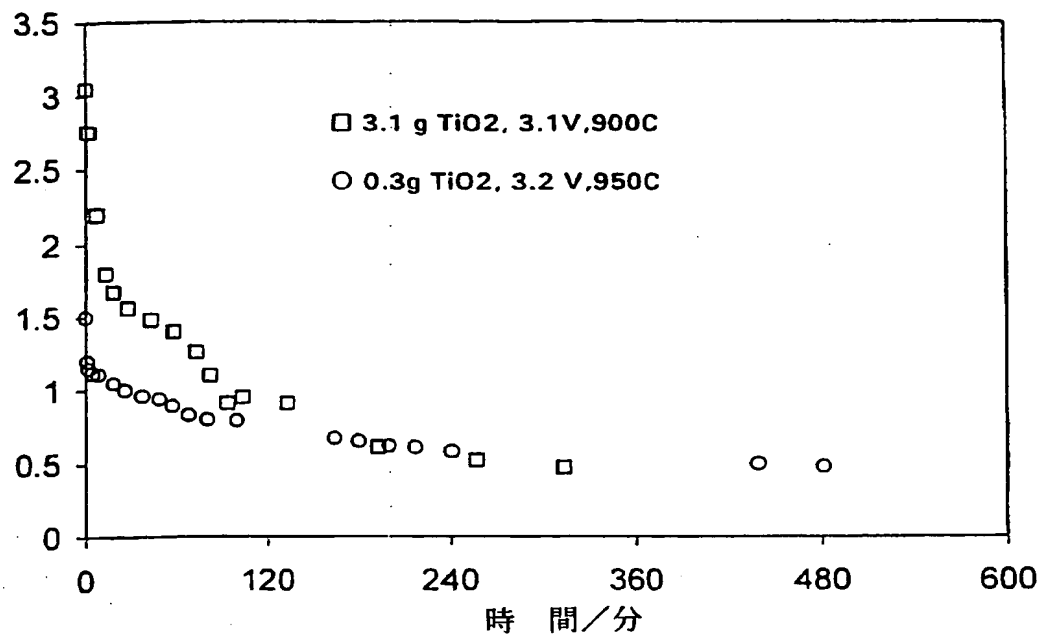


Figure 3

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		Int. Appl. No. PCT/GB 99/01781
IPC 6 C22B34/12 C25F1/16 C22B4/00 C22B5/00 C23C8/40		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C25F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	OKABE T.H.: "Electrochemical Deoxidation of Titanium" METALLURGICAL TRANSACTIONS B, vol. 24B, June 1993 (1993-06), pages 449-455, XP000381332 cited in the application	1,2,4-6, 8-10,24
A	abstract; figures 1,3; table 1 par.I INTRODUCTION, paragraphs 1,2,5 par.II PRINCIPLE par.III,A EXPERIMENTAL, Starting materials par.V,A DISCUSSION, Deoxidation Reaction, paragraph 3 -- -/-	11,12,23
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" documents which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
27 July 1999		09/08/1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 6518 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Ceulemans, J

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1993)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Appl. No.
PCT/GB 99/01781

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SADOWAY D R ET AL: "Electrochemical deoxidation of yttrium-oxygen solid solutions" JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, vol. 237, 15 April 1996 (1996-04-15), page 150-154 XP004077077 ISSN: 0925-8388 cited in the application	1,2,4-6, 8-10,24
A	par.I INTRODUCTION, paragraph 4 par.III EXPERIMENTAL, paragraphs 1-3 par.IV RESULTS AND DISCUSSION, paragraphs 2,3 and 5 par.V CONCLUSION	13,14, 23,25
A	OKABE T H ET AL: "DEOXIDATION OF TITANIUM ALUMINIDE BY CA-AL ALLOY UNDER CONTROLLED ALUMINUM ACTIVITY" METALLURGICAL TRANSACTIONS B. PROCESS METALLURGY, vol. 23B, no. 5, 1 October 1992 (1992-10-01), pages 583-590, XP000382369 cited in the application the whole document	1,4-6, 8-10,23, 25
A	US 5 211 775 A (FISHER RICHARD L ET AL) 18 May 1993 (1993-05-18) cited in the application column 2, line 3 - line 16 claims 1,2,6-8,12	1,4-7,9, 10
A	OKABE T.H. E.A.: "Preparation and Characterization of Extra-Low-Oxygen Titanium" JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, vol. 184, no. 1, 5 June 1992 (1992-06-05), pages 43-56, XP002110032 the whole document	1,4-7,9, 10
A	US 3 778 576 A (ANDERSON H ET AL) 11 December 1973 (1973-12-11) abstract; claims 7,8 column 3, line 25 - line 40 column 5, line 6 - line 17	3,20,22, 23
A	US 4 995 948 A (POA DAVID S ET AL) 26 February 1991 (1991-02-26) the whole document	1,2,4-7, 9,16,23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 ...information on patent family members

 Int. Serial Application No
PCT/GB 99/01781

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5211775 A	18-05-1993	FR 2684390 A GB 2262289 A,B JP 5239542 A	04-06-1993 16-06-1993 17-09-1993
US 3778576 A	11-12-1973	US 3671314 A	20-06-1972
US 4995948 A	26-02-1991	NONE	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(72)発明者 ファーシング トーマス ウィリアム
イギリス国 ビー17 8エスジー パーミ
ンガム ハーボーン サー リチャーズ
ドライブ 71

(72)発明者 チェン ツェング
イギリス国 シービー2 3キューゼット
ケンブリッジ ペムブローク ストリー
ト ユニヴァーシティ オブ ケンブリッ
ジ デパートメント オブ マテリアルズ
サイエンス アンド メタラージ

Fターム(参考) 4K001 AA02 AA08 AA12 AA13 AA17
AA18 AA23 AA27 AA31 AA33
AA38 AA39 DA14